

MODIFIED POLYURETHANE ELASTIC YARN

Publication number: JP5033217

Publication date: 1993-02-09

Inventor: KAWAMURA MAKOTO; TAKAHASHI HIDEAKI

Applicant: FUJI SPINNING CO LTD

Classification:

- international: *D01F1/10; A41B11/00; D01F6/70; D01F6/94;
D02G3/32; D02G3/38; D03D15/00; D04B1/18;
D01F1/10; A41B11/00; D01F6/58; D01F6/88;
D02G3/22; D02G3/38; D03D15/00; D04B1/14; (IPC1-7):
D01F1/10; D01F6/70; D01F6/94; D02G3/32; D02G3/38;
D03D15/00; D04B1/18*

- European:

Application number: JP19910206412 19910723

Priority number(s): JP19910206412 19910723

Report a data error here

Abstract of JP5033217

PURPOSE:To obtain a modified polyurethane elastic yarn having antimicrobial properties and deodorizing performances without damaging fiber physical properties, maintaining these performances even by dyeing. **CONSTITUTION:**A solution of polyurethane polymer is blended with porous silica microcapsules including an antimicrobial agent and amorphous silicate powder selected from a bivalent heavy metal of zinc, copper or nickel and the solution is spun.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
D 0 1 F	6/94	A	7199－4L	
	1/10		7199－3B	
	6/70	B	7199－3B	
D 0 2 G	3/32		7199－3B	
	3/38		7199－3B	
審査請求 未請求 請求項の数 1 (全 7 頁) 最終頁に続く				

(21)出願番号	特願平3－206412	(71)出願人	000005359 富士紡績株式会社 東京都中央区日本橋人形町1丁目18番12号
(22)出願日	平成3年(1991)7月23日	(72)発明者	川村 誠 和歌山県和歌山市西浜2丁目8番15号
		(72)発明者	高橋 秀明 愛知県宝飯郡小坂井町大字伊奈字南山新田 350番地
		(74)代理人	弁理士 大野 克躬 (外1名)

(54)【発明の名称】 改質ポリウレタン弾性繊維

(57)【要約】

【目的】 繊維物性を損うことなく、抗菌、消臭性能を具備せしめ、しかも染色してもこれらの性能が維持される、改質ポリウレタン弾性繊維を提供する。

【構成】 ポリウレタン重合体溶液中に、抗菌剤を包接した多孔質シリカマイクロカプセルと、亜鉛、銅又はニッケルの2価の重金属から選ばれた無定形ケイ酸塩粉体を混合し、該溶液を紡糸する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリウレタン重合体溶液中に、平均粒径が5ミクロン以下の抗菌剤を包接した多孔質シリカマイクロカプセルと、亜鉛、銅又はニッケルの2価の重金属から選ばれた無定形ケイ酸塩粉体を混合し、該溶液を紡糸して得られた改質ポリウレタン弾性繊維。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、抗菌・脱臭性能を具備した改質ポリウレタン弾性繊維に関するもので、通常のポリウレタン弾性繊維を用いたコアスパンヤーンやフィラメントツイストヤーン等の糸、編織物、不織布等の分野に利用可能な、本来の弾性的性能以外に、抗菌・脱臭性能を具備した改質ポリウレタン弾性繊維を提供するものである。

【0002】

【従来の技術】抗菌又は／及び消臭性能を繊維又は繊維製品に付与させるため、これらの性能を具備した物質を混入したり、加工処理する手段が従来より多数提案されている。例えば、これら性能を具備した物質を繊維中に混入した例として、特開昭54-147220号には銅又は銅化合物をアクリルニトリル系繊維中に混入させることが、特開平2-99606号には酸化亜鉛と二酸化ケイ素からなるケイ酸亜鉛微粒子をポリエステル繊維中に混入させることが、又、特開平3-59108号には無機及び／又は有機ゲルマニウム化合物を合成繊維中に混入させることが開示されている。しかし、ポリウレタン弾性繊維に抗菌・消臭性能を付与させる試みは全くなされていなかった。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】上述した従来の技術による繊維は、ポリエステル、ポリアミド、ポリアクリルニトリル等の合成繊維であり、これらの繊維はそれ自体糸、編織物としての製品となり、衣料の場合には直接身体に接するという用途上及び保健上見地からの要望に応じて開発されたものである。しかし、ポリウレタン弾性繊維は、その特性からそれ自体のみで編織物にされることがなく、他の天然、合成繊維との組合せにより使用される。即ちコアスパンヤーン系ではポリウレタン弾性繊維を芯とし綿スライバーで被覆し、フィラメントツイストヤーン系では綿糸、ポリアミドフィラメント等をポリウレタン繊維を芯として被覆している。織物とする場合はこれらのコアスパンヤーン糸やツイストスパンヤーン糸単独で、又は他の繊維と共に織成され、編物においても他の合成繊維等と共に交編成され、ポリウレタン弾性繊維の糸、編織物中に占める割合は非常に低いのが通例である。従って、被覆したり編織時に併用する繊維に抗菌・消臭性能を付与するのみで、従来はポリウレタン弾性繊維自体に抗菌・消臭効果を付与することについては考慮されていなかった。

【0004】しかしながら、本発明者等は、上記のような使用状態であってもポリウレタン弾性繊維自体に抗菌・消臭性能を具備させておけばその効果を更に増加することができ、また、被覆や編織成時に併用する繊維に抗菌・消臭性能が付与されていない場合にもポリウレタン弾性繊維に抗菌・消臭性能を付与することによって、製品に該性能について徐放性効果を与えることができることを予期し、研究の結果、本発明に到達したものである。

10 【0005】本発明者等は、繊維自体が有する本来の性能を損うことなく抗菌・消臭性能を併せ持つと共に、染色してもその効果が発揮され安全性にも優れたポリウレタン弾性繊維を得ることを目的として鋭意検討した結果、抗菌剤を包接した多孔質シリカマイクロカプセルと亜鉛、銅又はニッケルの2価の重金属から選ばれた無定形ケイ酸塩粉体を、ポリウレタン重合体溶液中に適量混合し紡糸することにより本発明を完成したものである。

【0006】

20 【課題を解決するための手段】本発明は、平均粒径が5ミクロン以下の抗菌剤を包接した多孔質シリカマイクロカプセルと、亜鉛、銅又はニッケルの2価の重金属から選ばれた無定形ケイ酸塩粉体をポリウレタン重合体溶液に混合し、該重合体溶液を紡糸することによって得られる改質ポリウレタン弾性繊維に係るものである。

30 【0007】本発明において用いられるポリウレタン重合体溶液は、ポリエーテル系、ポリエステル系又はポリエーテル・エステル系等の末端に水酸基を有する線状ポリヒドロキシ化合物と、過剰のジイソシアネート化合物、及び実質的に2個の活性な水素基を有する鎖伸長剤を極性溶媒中で反応させて得られる、所謂柔いセグメントと硬いセグメントとからなる実質的に線状のポリウレタン重合体溶液であり、特に原料や製造方法等が限定されるものではない。又、該ポリウレタン重合体溶液を用いて本発明の改質ポリウレタン弾性繊維を成形する方法は乾式又は湿式紡糸法等の公知の方法でよい。そしてその繊維度は特に限定されるものではない。又、ポリウレタン重合体溶液中に、通常用いられる酸化チタン等の艶消剤、紫外線防止剤、酸化防止剤等を添加することができる。

40 【0008】本発明に用いられる抗菌剤を包接した多孔質シリカマイクロカプセルは、抗菌剤溶液に球形多孔質シリカを浸漬、乾燥する等の手段によって得られ、抗菌剤としては、ケイ素を含有する第4アンモニウム塩、塩化ベンザルコニウム、ポリヘキサメチレンパイグアナイド塩酸塩、バラクロルメタキシレノール等が挙げられる。該抗菌剤を包接した多孔質シリカマイクロカプセルは、紡糸時にノズル詰りや糸切れが発生するのを防止するため、5ミクロン以下であることが好ましい。

50 【0009】又、本発明で用いられる亜鉛、銅又はニッ

ケルの2価の重金属から選ばれた無定形ケイ酸塩粉体は平均粒径が上述の多孔質シリカマイクロカプセル同様に5ミクロン以下が好ましい。この重金属の無定形ケイ酸塩粉体は、例えば特開平2-265644号に開示されている方法によって得られたものを乾燥して用いることができる。

【0010】後述する実施例の記載から明らかな通り、上記の抗菌剤を包接した多孔質シリカマイクロカプセル単独、又は無定形ケイ酸塩粉体の単独では効果が低く、両者を混合して始めて本発明の効果が得られる。多孔質シリカマイクロカプセルと無定形ケイ酸塩粉体の混合割合は、多孔質シリカマイクロカプセルと無定形ケイ酸塩粉体が重量比で1:5~1:10の範囲となるように混合することが好ましい。また、ポリウレタン重合体に対する多孔質シリカマイクロカプセルと、無定形ケイ酸塩粉体との合計の混合割合は、5~10重量%の範囲で選定される。

【0011】ポリウレタン重合体溶液に多孔質シリカマイクロカプセルと無定形ケイ酸塩粉体を混合し紡糸するには、ポリウレタン重合体溶液に直接これら添加材を添加して紡糸するか、又は予めポリウレタン重合体溶液と同一の溶媒に添加材を分散させ、紡糸直前にポリウレタ

$$\text{脱臭率}(\%) = \left[\frac{(\text{初期ガス濃度} - \text{残留ガス濃度})}{(\text{初期ガス濃度})} \right] \times 100$$

【0014】抗菌性能は、繊維製品衛生加工協議会の抗菌防臭加工製品の加工効果評価試験マニュアルの菌数測定法にて測定した。その方法は次の通りである。

【0015】菌数測定法

黄色ブドウ球菌 (Staphylococcus aureus IF0 12732) を試験菌体とし、これを予め普通ブイヨン培地で5~30×10⁵ 個/mlとなるよう培養調製し、試験菌懸濁液とする。該懸濁液0.2mlを滅菌処理したネジ付バイアル瓶中の試料0.2gに均一に接種し、35~37℃、18時間静置培養後、容器中に滅菌緩衝生理食塩液を20ml加え、手で振幅約30cmで25~30回強く振盪して試験中の生菌を液中に分散させる。この分散菌液より滅菌緩衝生理食塩液で希釈系列を作り、各段階の希釈液1mlを各々滅菌シャーレ※

*ン重合体溶液に該分散液を1定量ずつ注入混合し紡糸するか、或いは予めポリウレタン重合体溶液の1部中に添加材を分散させておき、該分散液を紡出直前に1定量ずつポリウレタン重合体溶液に注入しながら紡糸する等の如何なる方法によってもよい。本発明の改質ポリウレタン弾性繊維は、前述した如く、従来より知られているポリウレタン弾性繊維の多種の用途に利用することができる。

【0012】

【実施例】以下、本発明の実施例について具体的に説明するが、本発明はこの範囲に限定されるものではない。実施例中の部はすべて重量部を示す。

【0013】織度、強度、伸度は日本化学繊維協会技術委員会、スパンデックス技術小委員会、昭和53年10月発行の「ポリウレタンフィラメント系試験方法」により測定した。又、300%モジュラスは300%伸長時における抗張力(g/d)を測定した。消臭性能の測定は、試料を70℃、1時間予備乾燥した後に標準状態の雰囲気下にさらし、試料10gを3リットルのテドラーバック内に夫々トリメチルアミン100ppm、硫化水素100ppm、アンモニア100ppmの濃度を封入した雰囲気下で1時間処理し、処理後のガス濃度の変化を測定し次式で求めた。

※に入れ、標準寒天培地の約15ml混釈平板を作成(同一希釈につき平板2枚を作成)する。これを35~37℃で24~48時間培養した後、生育したコロニー数を計測し、その希釈倍数を乗じて試料中の生菌数を算出した。希釈倍数は培養容器中の菌分散液を基準としたもので、次式より算出した。

$$\text{生菌数} = \text{コロニー数} \times 20 \times \text{希釈倍数}$$

そして効果の判定は無加工標準布と試料3検体の平均菌数を基に次式で増減値差を求め、1.6以上を抗菌効果有りとした。

【0016】

【数1】

$$\text{増減値差} = \log \left(\frac{\bar{B}}{\bar{A}} \right) - \log \left(\frac{\bar{C}}{\bar{A}} \right)$$

\bar{A} : 無加工標準布に試験菌を接種直後、分散回収した平均菌数

\bar{B} : 無加工標準布に試験菌を接種後、18時間培養し分散回収した平均菌数

\bar{C} : 試料に試験菌を接種後、18時間培養し分散回収した平均菌数

【0017】実施例1

平均分子量2,000のポリテトラメチレンエーテルグリコール2,644部に対し、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート595部を反応容器に加え、N₂雰囲気下80~90℃で60分攪拌反応させてプレポリマーを作成後ジメチルホルムアミド3,239部で希釈した。別に準備したジ

メチルホルムアミド6,747部とエチレンジアミン8部、ジエタノールアミン1部の溶液にこの溶媒希釈プレポリマーを添加、攪拌反応して粘稠な濃度27%ポリウレタン重合体溶液を得た。ポリヘキサメチレンパイグアナイド塩酸塩20%水溶液を球形多孔質シリカに浸漬、乾燥させ、49%内包させた平均粒径2.2ミクロンの多孔質シリ

カマイクロカプセル（以下添加材Aと略称する）4部と平均粒径1ミクロンの酸化亜鉛からなる無定形ケイ酸塩粉末（ラサ工業株式会社製、商品名KD-211）（以下添加材Bと略称する）36部をジメチルホルムアミド100部に分散させておき、紡糸直前にポリウレタン重合体100部に対し添加材Aが0.5部、添加材Bが4.5部の割合で混入されるように該分散溶液を添加した。該溶液を直径0.1mm/mの孔径を有する孔数20個の紡糸口金より湿式紡糸し140デニールのポリウレタン弾性繊維（試料2）を得た。この物性は繊維度140（d）、強度1.275（g/d）、伸度554（%）、300%モジュラス0.311（g/d）であった。

【0018】比較のために添加材Aと添加材Bとを添加しないで紡出した140デニールのポリウレタン弾性繊維（試料1）を得た。この物性は繊維度144（d）、強度1.361（g/d）、伸度575（%）、300%モジュラス*

*0.321（g/d）であり、試料1と比較しても添加材を加えた試料2の物性は劣っていなかった。又、試料2を酸性染料（日本化薬株式会社製、Kayanol Blue N2G）を用いて浴比1:50、酸性染料2%（o.w.f.）、酢酸約3.0%を添加し、90℃で約30分間染色後、湯洗及び水洗し、染色されたポリウレタン弾性繊維（試料3）を得た。同様にして試料1を酸性染料で染色して染色されたポリウレタン弾性繊維（試料4）を得た。試料1、2、3、4についてJIS 0217-1976「繊維製品の取扱いに関する表示記号及びその表示方法」2.2(1)洗い方番号103に基づいて洗濯をし、洗濯0、10回の抗菌性能試験と、試料1、2、3、4についてトリメチルアミン、硫化水素に対する消臭性能を測定しその結果を表1に示した。

【0019】

【表1】

項目 試料No	抗 菌 性 能			
	洗濯0回増減値差	判 定	洗濯10回増減値差	判 定
試料 1	0.5	無し	0.5	無し
試料 2	3.6	有り	5.5	有り
試料 3	3.6	有り	5.5	有り
試料 4	0.5	無し	0.5	無し

項目 試料No	消 臭 性 能					
	トリメチルアミン (p. p. m.)			硫化水素 (p. p. m.)		
	0分	60分後	消臭率 (%)	0分	60分後	消臭率 (%)
試料 1	100	71	29	100	100	0
試料 2	100	30	70	100	30	70
試料 3	100	28	72	100	29	71
試料 4	100	74	26	100	100	0

【0020】表1の結果から明らかな如く、ポリウレタン重合体溶液に添加材A及び添加材Bを添加した改質ポリウレタン弾性繊維は、染色の有無に関係なく、試料1、4の無混合品に比べ抗菌・消臭性能を具備しており、洗濯によってもこれらの性能が失われることはなかった。

【0021】実施例2

予めジメチルホルムアミド100部に添加材Aを7部、添加材Bを45.5部分散させておき、紡糸直前に実施例1と同様にして得られたポリウレタン重合体100部に対し、添加材Aが1部、添加材Bが6.5部になるように混合添加し、140デニールのポリウレタン弾性繊維（試料5）

を得た。この物性値は繊維度142（d）、強度1.269（g/d）、伸度560（%）、300%モジュラス0.322（g/d）であった。又、試料5を実施例1同様に染色処理し試料6を得た。同様に予めジメチルホルムアミド100部に添加材Aを9部、添加材Bを51部分散させておき、紡糸直前にポリウレタン重合体100部に対し添加材Aが1.5部、添加材Bが8.5部になるように混合添加し、140デニールのポリウレタン弾性繊維（試料7）を得た。この物性値は繊維度141（d）、強度1.410（g/d）、伸度580（%）、300%モジュラス0.341（g/d）であった。又、試料7を実施例1同様に染色処理し試料8を得た。試料5～8について実施例1同様に抗菌性能、

消臭性能を測定しその結果を表2に示す。

*【表2】

【0022】

*

項目 試料No	抗 菌 性 能			
	洗濯0回増減値差	判 定	洗濯10回増減値差	判 定
試料5	4.2	有り	5.5	有り
試料6	4.2	有り	5.5	有り
試料7	5.1	有り	5.5	有り
試料8	5.1	有り	5.5	有り

項目 試料No	消 臭 性 能					
	トリメチルアミン (p. p. m.)			硫化水素 (p. p. m.)		
	0分	60分後	消臭率 (%)	0分	60分後	消臭率 (%)
試料5	100	10	90	100	17	83
試料6	100	8	92	100	15	85
試料7	100	8	92	100	9	91
試料8	100	5	95	100	2	98

【0023】表2の結果より、添加材A、添加材Bの添加量を変化させても改質ポリウレタン弾性繊維は物性値にも異状がなく、また表1の試料1、4に比べて抗菌・消臭性能が著しく向上していた。

【0024】比較例1

実施例1と同様にして得られたポリウレタン重合体溶液を用いて、予めジメチルホルムアミド 100部に添加材Aのみを5部分散させて、紡糸直前にポリウレタン重合体 100部に対し添加材Aが0.3部及び0.5部になるように混合して夫々のポリウレタン重合体溶液を実施例1と同※

※様に紡糸し、140デニールのポリウレタン弾性繊維（試料9、10）を得た。その物性は試料9では織度 141 (d)、強度1.413 (g/d)、伸度 578 (%), 300 %モジュラス 0.341 (g/d)で、試料10では織度 140 (d)、強度 1.288 (g/d)、伸度 575 (%), 300 %モジュラス 0.325 (g/d)であり、糸質としては異状なかった。夫々の試料について抗菌・消臭性能を測定しその結果を表3に示した。

【0025】

【表3】

項目 試料No	抗 菌 性 能					
	洗濯0回増減値差	判 定	洗濯10回増減値差	判 定		
試料9	1.1	無し	1.0	無し		
試料10	1.7	有り	1.7	有り		
項目 試料No	消 臭 性 能					
	トリメチルアミン (p. p. m.)			硫化水素 (p. p. m.)		
	0分	60分後	消臭率 (%)	0分	60分後	消臭率 (%)
試料9	100	72	28	100	100	0
試料10	100	70	30	100	100	0

【0026】表3から明らかな如く、添加材A単独をポリウレタン重合体溶液に混合したポリウレタン弾性繊維

は、添加材Aをポリウレタン重合体 100部に対し 0.5部混合させた場合には抗菌性能は具備されるがその割合は低く、硫化水素に対する消臭性能はなく、添加材Aを単独で混合したのみでは所望の目的を達成することができない。

【0027】比較例2

実施例1と同様にして得られたポリウレタン重合体溶液を用いて、予めジメチルホルムアミド 100部に対し添加材Bのみを50部分散させておき、紡糸直前にポリウレタン重合体 100部に対し添加材Bが 5部及び 7.5部になるように混合し夫々のポリウレタン重合体溶液を実施例1*

*と同様に紡糸し、140デニールのポリウレタン弾性繊維（試料11, 12）を得た。その物性は試料11では繊維度 142 (d), 強度 1.269 (g/d), 伸度 560 (%), 300%モジュラス 0.322 (g/d) で、試料12では繊維度 140 (d), 強度1.36 (g/d), 伸度 575%, 300%モジュラス 0.328 (g/d) であり、糸質としては異状なかった。夫々の試料について抗菌・消臭性能を測定しその結果を表4に示した。

【0028】

【表4】

項目 試料No	抗 菌 性 能					
	洗濯0回増減値差	判 定	洗濯10回増減値差	判 定		
試料11	1.3	無し	1.1	無し		
試料12	1.5	無し	1.2	無し		
項目 試料No	消 臭 性 能					
	トリメチルアミン (p. p. m.)			硫化水素 (p. p. m.)		
	0分	60分後	消臭率 (%)	0分	60分後	消臭率 (%)
試料9	100	30	70	100	28	78
試料10	100	8	92	100	9	91

【0029】表4から明らかな如く、添加材Bのみを混合したポリウレタン弾性繊維は、消臭性能は具備しているが抗菌性能に劣り、添加材Bのみの混合では所望の目的を達成することはできない。

【0030】応用例

予めジメチルホルムアミド 100部に対し添加材Aを 9部、添加材Bを51部分散させておき、実施例1と同様にして得られたポリウレタン重合体溶液に、紡糸直前にポリウレタン重合体 100部に対し添加材Aが1.5部、添加材Bが 8.5部になるように分散液を混合添加し、直径 0.1mmφの孔数6個を有する紡糸口金より湿式紡糸法で40デニールの改質ポリウレタン弾性繊維を得た。該改質ポリウレタン弾性繊維を芯として、抗菌・消臭処理をし

30

40

ていないS撚14デニールのナイロン糸で被覆し、更にZ撚14デニールのナイロン糸でダブル被覆した糸を公知の方法により作った。該糸と30デニールナイロン糸を 1:1給糸でパンティストッキング編機によりパンティストッキング30足を試編した。この各試料をJIS L 0217-1976「繊維製品の取扱いに関する表示記号及びその表示方法」2.2(1) 洗い方番号103に基づいて0, 10, 20, 30, 40, 50回洗濯し、その都度レッグ部より大きさ10cm×10cmの試料を採取し、抗菌・消臭性能を測定し表5に示した。尚、この試料中の改質ポリウレタン弾性繊維の占める重量割合は約15%であった。

【0031】

【表5】

抗 菌 性 能			消 臭 性 能					
洗 濯 回 数	増減値差	判定	アンモニア (p. p. m.)			硫化水素 (p. p. m.)		
			0分	60分後	消臭率 (%)	0分	60分後	消臭率 (%)
0	1.8	有り	100	48	52	100	78	22
10	4.2	有り	100	48	52	100	80	20
20	4.2	有り	100	46	54	100	80	20
30	4.1	有り	100	44	56	100	80	20
40	4.1	有り	100	48	52	100	78	22
50	4.0	有り	100	44	56	100	80	20

【0032】本応用例からも明らかな如く、改質ポリウレタン弾性繊維に他の抗菌・消臭性能のない繊維を被覆したとしても改質ポリウレタン弾性繊維の具備した抗菌・消臭性能について徐放的効果が顕出されることか明らかで実用的である。

【0033】

【発明の効果】上述の実施例、応用例から明らかなように、本発明によればポリウレタン重合体溶液中に、平均

粒径 5ミクロン以下の抗菌剤を包接した多孔質シリカマイクロカプセルと、亜鉛、銅又はニッケルの2価の重金属から選ばれた無定形ケイ酸塩粉体を混合し、紡糸した改質ポリウレタン弾性繊維は、物性を損うことなく抗菌・消臭性能が充分具備され、しかも染色してもこれらの性能は失われず、又、他の非抗菌・非消臭繊維と共に用いてもその徐放的効果が発揮される改質ポリウレタン弾性繊維を提供することができる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁵

D 0 3 D 15/00

D 0 4 B 1/18

識別記号

庁内整理番号

E 7199-3B

7199-3B

F I

技術表示箇所